

# 複合材界面特性評価装置を用いた界面接着性の測定および解析

山口 綾香\*

## 1. はじめに

繊維強化プラスチック（FRP）とは、強化材である繊維と母材である樹脂を組み合わせた複合材料である。FRP には繊維と樹脂の間に界面が存在し、その界面を通して応力や振動、熱、電気などが伝達される<sup>1)</sup>。そのため、適切な性能を有する FRP を得るには、繊維/樹脂の界面接着性の最適化が必要となる。繊維/樹脂の界面接着性の最適化を目指すにあたって、界面接着性の評価は必然であり、それを評価する指標のひとつとして界面せん断強度がある。

本学には複合材界面特性評価装置が設置されており、その装置を用いて界面せん断強度を測定することができる。そこで本研修では、複合材界面特性評価装置を用いて繊維/樹脂の界面せん断強度測定および管理技術の修得を図った。

## 2. マイクロドロップレット法（MD 法）

現在、さまざまな手法によって繊維/樹脂の界面せん断強度が評価されており<sup>2)</sup>、本研修ではその中のひとつであるマイクロドロップレット法（MD 法）を用いた。MD 法の原理を図 1 に示す。MD 法とは、繊維 1 本上に微小の樹脂玉（ドロップレット）を付着させ、樹脂玉を繊維から引き抜く際にかかる最大荷重  $F_{max}$  から界面せん断強度  $\tau$  を求める方法である。 $\tau$  は式 (1) により算出され、 $D$  は繊維直径、 $L$  は埋め込み長さを示している。この手法は、試験の手技にある程度の熟練が必要であるが、試験片作製が容易であり比較的広く実施されている<sup>2)</sup>。

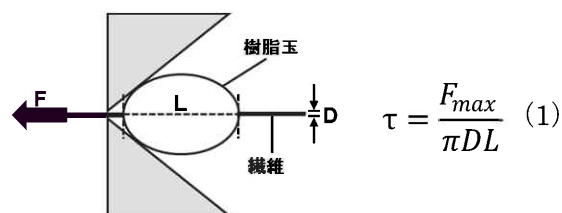


図 1. MD 法の原理

## 3. 実験装置

複合材界面特性評価装置（東栄産業 HM410）の外観を図 2 に示す。MD 法では、オリジナルの実験装置を組み立てて測定している例も文献にあるそうだが<sup>2)</sup>、複合材界面特性評価装置は MD 法専用装置として市販されているものである。この装置では、1 サンプルで多数のデータを採取できる特徴を有しており、不活性雰囲気下・高温下（～400 °C）でも測定できる。また、熱可塑性樹脂の測定もでき、装置付属の電気炉を用いることで、その試験片作製も可能である。

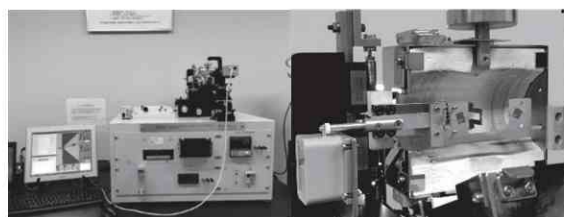


図 2. 複合材界面特性評価装置  
(左) 全容, (右) 引抜部

## 4. 実験

### 4.1 実験目的

本研修では、炭素繊維と熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂および熱可塑性樹脂であるポリプロピレン（PP）との界面せん断強度の測定を行った。特に、エポキシ樹脂は炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の母材として一般的に利用されており、硬化剤との硬化反応によって優れた力学的特性、接着性や耐熱性を発揮する。そのため、同じ化学構造を有するエポキシ樹脂を用いたとしても、そのエポキシ当量や硬化剤の種類などによって、硬化物の物性に違いが出ることは明らかであり、それは界面せん断強度に関しても同じことが言える。そこで今回は、測定技術や管理技術の修得を図ると同時に、エポキシ樹脂において硬化剤やエポキシ当量が変わることにより界面せん断強度にどのような違いができるかについても検討した。

### 4.2 試験片作製

炭素繊維は  $D = 6.8 \mu\text{m}$  のものを使用し、図 3

\* 第 2 技術室 化学計測班

に示すように1本の炭素繊維を台紙に固定した。母材に使用したエポキシ樹脂に関しては、代表的なビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用し、表1の条件に従って試験片を作製した。試験片作製の流れとしては、まずエポキシプレポリマーと硬化剤を混合し（[エポキシ基モル数]:[アミン基の活性水素モル数]=1:1）、それを繊維に付着させ、それぞれの試験片に対して適当な条件にて硬化反応させることにより試験片を作製した。試料A1とB1に用いたジシアンジアミドについては、硬化反応に高温条件を必要とするため、硬化促進剤として3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレアを使用した（[硬化剤]:[硬化促進剤]=8:3 (wt%)）。PPの場合は、装置付属の電気炉を用いて窒素雰囲気中200℃の温度条件下で熔融させ、それを繊維に付着させることにより、試験片を作製した。

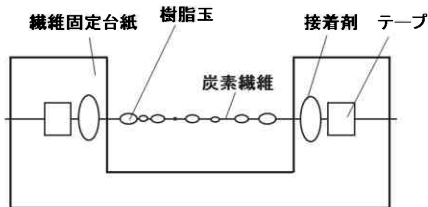


図3. 試験片

表1. エポキシ樹脂硬化条件

試料	エポキシ当量 (g/eq)	硬化剤		硬化条件
		試薬	活性水素当量 (g/eq)	
A1	190	ジシアンジアミド (潜在系硬化剤)	21	130℃, 2時間
A2	190	テトラエチレンペンタミン (アミン系硬化剤)	27.1	100℃, 2時間
A3	190	ジエチルアミノノボル (アミン系硬化剤)	65	100℃, 2時間
B1	360.2	ジシアンジアミド*	21	130℃, 2時間

#### 4.3 測定

測定の流れを簡単に述べる。まず、測定を行うにあたって対象となる樹脂玉を選択する。信頼度の高い結果を得るためには樹脂玉も大きいほうが好ましいが、エポキシ樹脂は比較的界面せん断強度が高く、大きい樹脂玉を選択するとかかる負荷が大きくなり、測定中に繊維自体が破断する。そのため、約40~80μmの樹脂玉を選んだ。次に、2つの金属バイスを繊維径ギリギリのところまで手で近づける。バイスを近づけすぎると繊維が破断してしまい測定ができなくなるが、離れすぎても樹脂玉にうまく負荷をかけることができず、正確な測定値が出ない。特に、40μm程度の小さい樹脂玉を対象に測定するときは、測定中に樹脂玉がバイス間をすり

抜けてしまうケースも見受けられたため、熟練が必要な操作である。そして、実際に引抜試験を行う。引抜速度は0.12 mm/minで行い、荷重測定には1 N ロードセルを使用した。そして、樹脂玉が繊維から完全に引き抜かれるまで測定し、1サンプルに対して10個以上のデータを採取した。

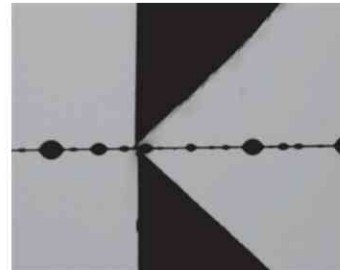


図4. 測定の様子

図5と図6に、あるエポキシ樹脂試料の引抜試験後のSEM像を示す。図5は成功例、図6は失敗例である。図5に見られるように、樹脂玉が根元からしっかり引抜かれている様子が観察できた。しかし、中には一部、図6に示すような根元部分に樹脂玉が残存したものまたは測定中に繊維自体が破断してしまうケースも見受けられた。樹脂玉が残存してしまう要因は複数考えられるが、たとえば、バイス間が離れすぎていた・炭素繊維がバイス間の中心に位置せず樹脂玉に対して均一な負荷がかからなかった（図7（右））などが挙げられる。また、測定中に繊維自体が破断したケースに関しては、特に界面せん断強度が高い（60 MPa 程度）試料に対して多く見られた。今回用いた炭素繊維の引張強度は、一本あたり約180 mN あるが、破断した繊維に対してかかっていた測定中の負荷は100 mN 未満であり、明らかに繊維の強度よりも低い負荷で繊維が破断していた。こういったケ

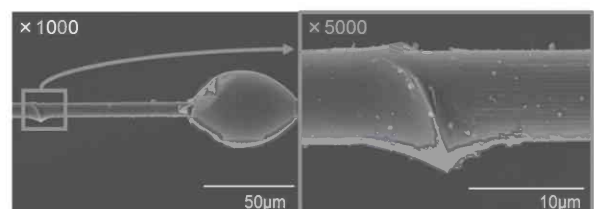


図5. 引抜後のSEM画像（成功例）

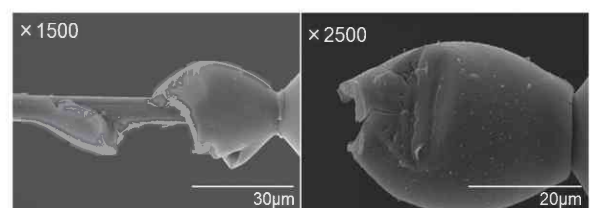


図6. 引抜後のSEM画像（失敗例）  
（左）樹脂玉残存、（右）繊維破断

ースのほとんどが、負荷をかけていくごとに繊維自体が曲がっていった (図 7 (右)). このことから、引張方向以外からの負荷 (せん断力) によって、繊維がそれに耐え切れず破断してしまったと考えられる。

いくら失敗したケースはあったものの、ある程度の測定技術を本研修で修得することができた。今後は、更に精度の高い結果が得られるような手技を身につけていきたいと考えている。

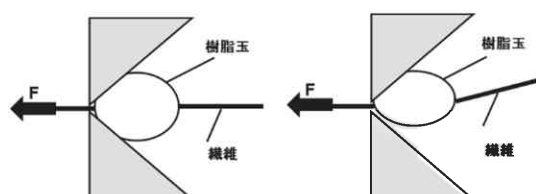


図 7. 引抜試験中の様子  
(左) 適切な負荷のかかり方、  
(右) 不適切な負荷のかかり方

#### 4.4 測定結果および解析

ここからは、実際に測定した結果について述べていく。図 8 に樹脂玉の埋め込み長さに対する引抜に要した最大荷重と界面せん断強度の関係を示す。図より、どの試料に関しても最大引抜荷重は樹脂の埋め込み長さに対して、ほぼ直線的な傾向を示した。界面せん断強度に関しては、エポキシ樹脂に着目するとやや右上がりの傾向を示した。一方で、PP についてはほぼ一定値であった。熱硬化性樹脂の場合、微小玉は硬化しにくいという特異的な性質を有するという知見<sup>3)</sup>もあり、今回の結果もその要因が少な

らず影響していると考えられる。

そして、各試料の平均界面せん断強度は、プロットに対して最小自乗法による 1 次関数の近似式を適用し、 $L = 50 \mu\text{m}$  時の式の値から算出した。各試料の平均界面せん断強度を図 9 に示す。全体的な傾向として、エポキシ樹脂は熱可塑性樹脂である PP に比べて高い界面せん断強度を有していることがわかった。炭素繊維と樹脂の界面接着力には、共有結合や水素結合といった化学的結合も大きく影響している<sup>4)</sup>。エポキシ樹脂は構造自体に水酸基を有しているため、炭素繊維表面との化学的結合ができるが、PP にはそういった官能基がない。これらの特徴的な構造の違いが明瞭に表れた結果となった。

次に A1~A3 に着目する。A1~A3 では、同じエポキシ樹脂を用いているが、硬化剤の種類が異なる。今回用いた硬化剤で比較した結果、どの試料も約 60 MPa 程度の高いせん断強度を有しており、硬化剤によって界面せん断強度に大きな違いは表れなかった。しかしながら、図 8 のプロットを見てみると、潜在系硬化剤を用いた A1 はアミン系硬化剤を使用している A2, A3 に比べてばらつきが大きいようにも見える。液体であるテトラエチレンペンタミンやジエチルアミノプロピルアミンとは違い、ジシアンジアミドは粉体の硬化剤である。また、アミン系硬化剤に比べてより高い硬化温度条件が必要であり、硬化時間も長いいため、それぞれの樹脂玉が均等に硬化していなかったとも考えられる。より確実に硬化剤による界面せん断強度の比較を

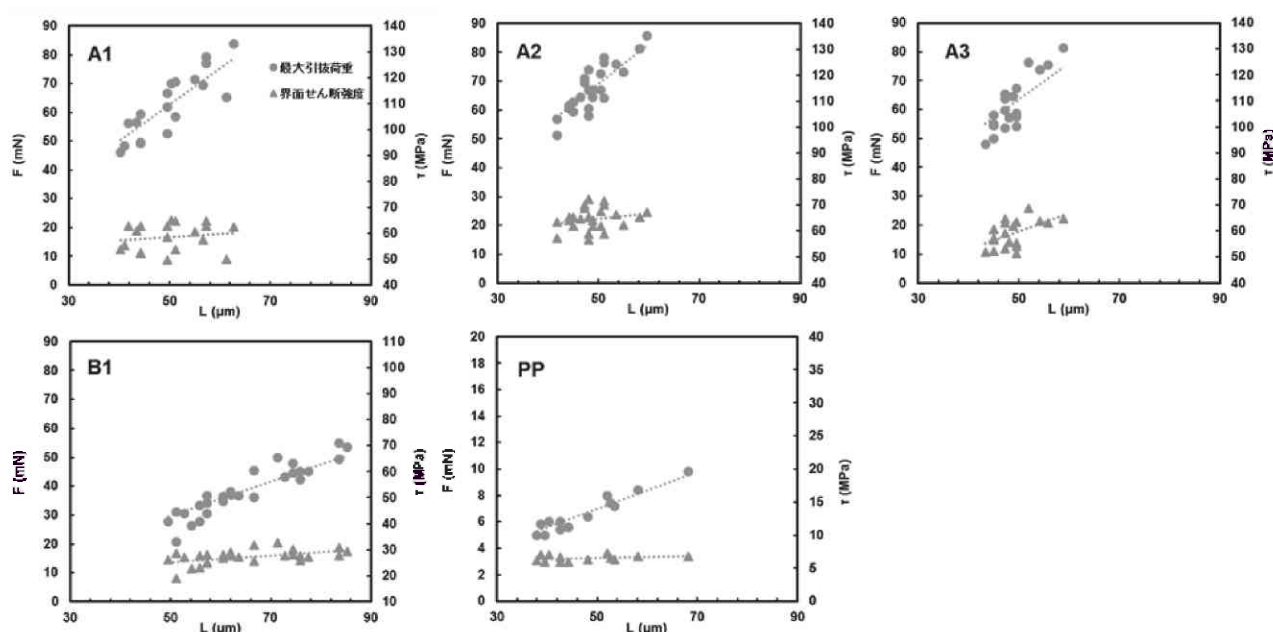


図 8. 樹脂玉の埋め込み長さに対する最大引抜荷重および界面せん断強度の関係

行うためには、硬化度といった要素も考慮する必要があることがわかった。

そして次に、A1 と B1 の比較を行った。A1 と B1 では同じ硬化剤を用いているが、エポキシ樹脂のエポキシ当量が異なる。結果を見ると、明らかに A1 と B1 では界面せん断強度が大きく異なっていた。エポキシ当量とはエポキシ基あたりのその分子の分子量を示した値であり、エポキシ当量が低いほど架橋密度が高くなる。このことから、架橋密度が高いほど界面せん断強度も高くなるということがわかった。

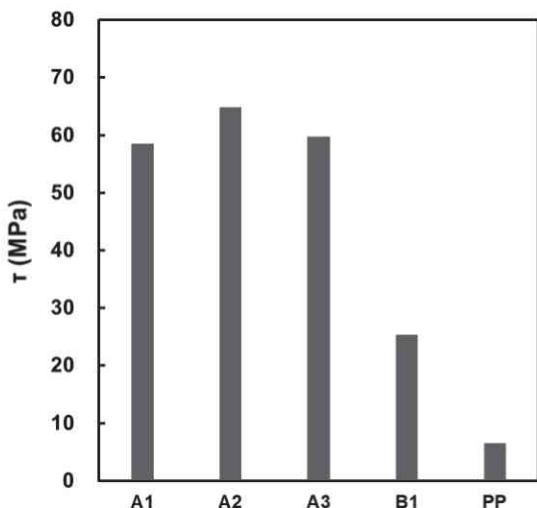


図 9. 平均界面せん断強度 (L = 50 μm)

A1, B1, PP の引抜試験後の SEM 画像を図 10 に示す。エポキシ樹脂である A1 と B1 については、明らかに引抜後の樹脂玉が変形しており、引抜後の樹脂玉の移動距離も長い。一方、界面せん断強度が低い PP については、引抜後も樹脂玉の変形は少なく、移動距離も短かった。定性的ではあるが、引抜後の写真からもそれぞれの樹脂の界面接着性の違いを比較できることがわかった。

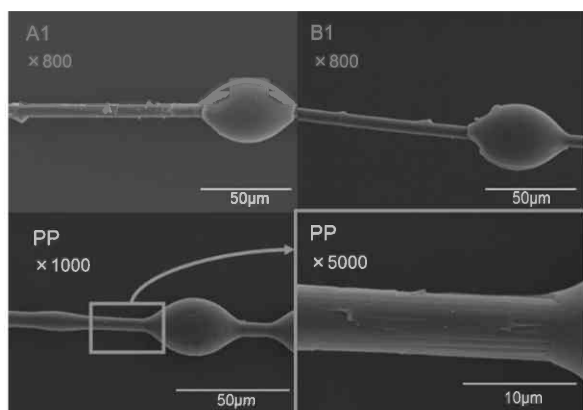


図 10. 引抜後 SEM 画像

## 5. 保守管理

本研修では 1 N ロードセルを使用した。装置自体は 5 N まで対応しており、サンプルによってロードセルを取り替えることができる。そこで、ロードセルの交換や校正に関する指導を受け、これらの作業技術を修得した。また、装置に付いている金属バイスの部品交換も行った。

## 6. まとめ

本研修で複合材界面特性評価装置を用いた界面せん断強度の基本的な測定技術および保守管理技術を修得した。この測定法は、測定者の手技によって結果が大きく変わるため、より信頼度のある結果を得るためにも、今後更なる検討をしたいと思います。また、炭素繊維とエポキシ樹脂およびポリプロピレンとの界面せん断強度を測定し、評価した。エポキシ樹脂はポリプロピレンに比べて高い接着性を有し、エポキシ樹脂の界面接着性はエポキシ当量によって大きく変わることがわかった。保守管理では、ロードセルの取替・校正やバイスの交換といった技術を修得することができた。

## 7. 謝辞

装置の保守管理についてご指導を頂いた福井大学シニアフェロー 宮崎孝司氏、ならびに試料の提供や試験片作製においてオープンの使用許可を頂いた材料開発工学専攻 橋本保教授に深く感謝申し上げます。

## 8. 参考文献

- 1) 中西洋一郎, 幾田信生, 材料, **45**(12), 1307, (1996).
- 2) 大澤勇, 高橋淳, 検査技術, **20**(9), 1, (2015).
- 3) 大澤勇, 強化プラスチック, **57**(6), 201, (2011).
- 4) 中谷宗嗣, 中尾富士夫, 繊維学会誌, **44**(2), 61, (1988).